

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 199 43 544 A 1

⑯ Int. Cl. 7:  
B 01 J 31/22  
C 07 C 2/08  
C 07 C 2/22  
C 07 C 11/00

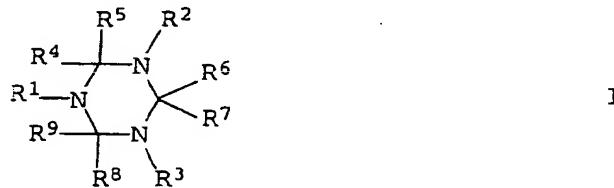
⑯ Aktenzeichen: 199 43 544.8  
⑯ Anmeldetag: 11. 9. 1999  
⑯ Offenlegungstag: 15. 3. 2001

⑯ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:  
Maas, Heiko, Dr., 67105 Schifferstadt, DE; Mihan, Shahram, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE; Köhn, Randolph, Dr., 14129 Berlin, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Oligomerisierungskatalysator  
⑯ Oligomerisierungskatalysator für  $\alpha$ -Olefine, der im Wesentlichen besteht aus  
a) einer Chromverbindung  $\text{CrX}_3$ , in der die Gruppen X unabhängig voneinander stehen für: Halogen, Tosylat, C 1 -C 10 -Carboxy und  
einer, bezogen auf die Chromverbindung  $\text{CrX}_3$ , mindestens äquimolaren Menge eines 1,3,5-Triazacyclohexans der Formel I



I

in welcher die Gruppen R 1 bis R 9 unabhängig voneinander folgende Bedeutungen haben: Wasserstoff oder Si- oder gegebenenfalls substituierte C-organische Gruppen mit 1 bis 30 C-Atomen, wobei zwei geminale oder vicinale Reste R 1 bis R 9 auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,  
b) einem gegebenenfalls substituierten fünfgliedrigen aromatischen N-Heterocyclus und  
c) mindestens einem Aluminiumalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können  
sowie ein Verfahren zur Herstellung von Oligomeren von  $\alpha$ -Olefinen unter Verwendung der neuen Katalysatoren und die so erhältlichen Oligomere.

DE 199 43 544 A 1

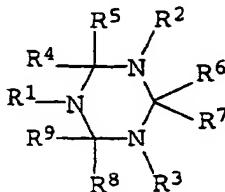
DE 199 43 544 A 1

# DE 199 43 544 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Oligomerisierungskatalysator für  $\alpha$ -Olefine, der im Wesentlichen besteht aus

5 a) einer Chromverbindung  $\text{CrX}_3$ , in der die Gruppen X unabhängig voneinander stehen für: Halogen, Tosylat,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Carboxy und einer, bezogen auf die Chromverbindung  $\text{CrX}_3$ , mindestens äquimolaren Menge eines 1,3,5-Triazacyclohexans der Formel I



I

10 in welcher die Gruppen  $R^1$  bis  $R^9$  unabhängig voneinander folgende Bedeutungen haben: Wasserstoff oder Si- oder gegebenenfalls substituierte C-organische Gruppen mit 1 bis 30 C-Atomen, wobei zwei geminale oder vicinale Re-

15 ste R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

20 b) einem gegebenenfalls substituierten fünfgliedrigen aromatischen N-Heterocyclus und

25 c) mindestens einem Aluminiumalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können.

25 Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Oligomeren von  $\alpha$ -Olefinen unter Verwendung der neuen Katalysatoren und die so erhältlichen Oligomere.

30 Olefinoligomere mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen haben große wirtschaftliche Bedeutung als Copolymeren für Kunststoffe (z. B. 1-Hexen) bzw. als Vorprodukte für Oxoalkohole (z. B. 1-Hexen sowie die Decene und Tetradecene), wobei letztere wiederum Bestandteil von Tensiden und Weichmachern für Kunststoffe sind. Im Produktverbund der chemischen Industrie sind damit die Oligomerisierungsverfahren ein zentraler Schritt von den großtechnischen Olefinströmen, die etwa den Steamerackern entstammen, zu Produkten des täglichen Bedarfs.

35 Die Verwendung von Katalysatoren, welche Verbindungen des Chrom, Amine und Aluminiumverbindungen enthalten, bei der Oligomerisierung von  $\alpha$ -Olefinen ist allgemein bekannt:

40 Genäß der EP-A 780 353 lassen sich Olefine in Gegenwart einer Chromquelle, einer Pyrrol-enthaltenden Verbindung und einem Metallalkyl oligomerisieren, insbesondere trimerisieren. Die Vorbereitung des Katalysators geht jedoch mit einem Verlust an aktiven Bestandteilen einher.

45 Aus der DE-A 196 07 888 ist ein Oligomerisierungskatalysator für  $\alpha$ -Olefine bekannt, der neben einer Chromverbindung und einer Aluminiumverbindung noch mindestens eine Stickstoff enthaltende Verbindung, die ein Pyrrol sein kann, enthält. Auch hier ist die Katalysatorvorbereitung entsprechend der EP-A 780 353 verlustreich.

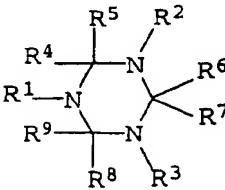
50 40 Die EP-A 537 609 lehrt ein Verfahren, bei dem Ethylen in Gegenwart eines Chromkomplexes mit einem koordinierenden Polydentatliganden und einem Aluminoxan zu einem Gemisch von  $\alpha$ -Olefinen mit einem erhöhten Anteil an 1-Hexen umgesetzt wird. Wegen der niedrigen Katalysatoraktivität bei gleichzeitig niedriger Trimerenselektivität ist jedoch die Wirtschaftlichkeit des beschriebenen Verfahrens unbefriedigend.

55 45 Auf dem 215. ACS National Meeting, 29. März-2. April 1998 in Dallas, Texas, wurde über Versuche zur selektiven Trimerisierung von Ethylen zu 1-Hexen mit einem N,N,N-Trioctyl-triazacyclohexan-Chromkomplex und Methylaluminoxan berichtet. Jedoch ist der Katalysator nur mäßig aktiv, was für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens von Nachteil ist.

60 Der vorliegenden Erfindung liegen daher kostengünstig erhältlich und beständige Katalysatoren mit verbesserter Aktivität und Selektivität bezüglich niedermolekularen Oligomeren von  $\alpha$ -Olefinen als Aufgabe zugrunde.

65 Demgemäß wurde ein Oligomerisierungskatalysator für  $\alpha$ -Olefine gefunden, der im Wesentlichen besteht aus:

70 a) einer Chromverbindung  $\text{CrX}_3$ , in der die Gruppen X unabhängig voneinander stehen für: Halogen, Tosylat,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Carboxy und einer, bezogen auf die Chromverbindung  $\text{CrX}_3$ , mindestens äquimolaren Menge eines 1,3,5-Triazacyclohexans der Formel I



I

75 in welcher die Gruppen  $R^1$  bis  $R^9$  unabhängig voneinander folgende Bedeutungen haben: Wasserstoff oder Si- oder gegebenenfalls substituierte C-organische Gruppen mit 1 bis 30 C-Atomen, wobei zwei geminale oder vicinale Re-

80 ste R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

85 b) einem gegebenenfalls substituierten fünfgliedrigen aromatischen N-Heterocyclus und

90 c) mindestens einem Aluminiumalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können.

Des Weiteren wurden ein Verfahren zur Herstellung von Oligomeren von  $\alpha$ -Olefinen unter Verwendung der neuen Katalysatoren und die so erhältlichen Oligomere gefunden.

Mit dem erfindungsgemäßen Katalysator lassen sich Oligomere von  $\alpha$ -Olefinen mit hohen Ausbeuten und mit einem geringen Anteil an Nebenprodukten, deren Molarmasse  $M_w$  größer ist als 500, gewinnen. Insbesondere zeichnet sich der Katalysator durch eine hohe Selektivität hinsichtlich der Trimerisierung von  $\alpha$ -Olefinen, vor allem von Ethen, aus.

Triazacyclohexan und seine Derivate, die sich durch unterschiedliche Substitutionsmuster an den Ringatomen unterscheiden, sind seit langem bekannt und werden technisch vielseitig verwendet, da sie zumeist aus einfachen Ausgangsprodukten in einfacher und kostengünstiger Weise herstellbar sind. So werden Triazacyclohexan-Derivate beispielsweise bei der Entschwefelung von Kerosin eingesetzt. Die Verwendung von Triazacyclohexan und seiner Derivate als Liganden bei der Herstellung metallorganischer Komplexe ist jedoch kaum verbreitet. Nur vereinzelt werden in der metallorganischen Literatur Komplexe mit diesen Liganden beschrieben, so beispielsweise in J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1997), 1363-1368; Z. Naturforsch., Teil B50 (1995), 1038-1043; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33 (1994), 1877-1878; J. Organomet. Chem. 501 (1995), 303-307; Chem. Ber. 129 (1996), 25-27; J. Organomet. Chem. 520 (1996), 121-129; Inorg. Chem. 36 (1997), 6064-6069; Chem. Ber. 129 (1996), 1327-1333.

Durch die Variation der Substituenten am 1,3,5-Triazacyclohexanring lassen sich die Eigenschaften des erfindungsgemäßen Katalysators beeinflussen. So lässt sich die Katalysatoraktivität durch Substituenten, insbesondere an den Stickstoffatomen, normalerweise steigern. Durch die Anzahl und Geometrie der Substituenten lässt sich weiterhin die Zugänglichkeit des Zentralatoms für die umzusetzenden  $\alpha$ -Olefine steuern und damit auch die Selektivität der Umsetzung bezüglich verschiedener Ausgangs-Olefine. Die chemische Struktur der Substituenten  $R^1$  bis  $R^9$  kann daher in weiten Bereichen variiert werden, um einen für die jeweilige Umsetzung maßgeschneiderten Katalysator zu erhalten.

Als gegebenenfalls substituierte C-organische Gruppen am 1,3,5-Triazacyclohexanring kommen beispielsweise in Betracht:

C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, N,N-Dimethylaminoethyl, n-Propyl, i-Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, 2-Ethylhexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, 1,1-Dimethyldodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Arylgruppe als Substituent tragen kann wie Cyclopentyl und Cyclohexyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl wie Phenyl, o-Tolyl, p-Tolyl, m-Tolyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Arylalkyl, vorzugsweise C<sub>6</sub>- bis C<sub>8</sub>-Arylalkyl wie Benzyl und (1-Phenyl)ethyl.

Als Si-organische Gruppen kommen beispielsweise in Betracht: Trialkylsilyl-Gruppen mit 1 bis 10 C-Atomen in gleichen oder verschiedenen Alkylresten, insbesondere Trimethylsilyl-Gruppen.

Bevorzugt sind 1,3,5-Triazacyclohexanliganden, in denen die Gruppen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>8</sub>-Arylalkyl stehen, insbesondere gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>8</sub>-Arylalkyl wie Methyl, Ethyl, N,N-Dimethylaminoethyl, n-Propyl, n-Butyl, teri.-Butyl, Hexyl, Octyl, Dodecyl, 1,1-Dimethyldodecyl, (1-Phenyl)ethyl.

Im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet man besonders bevorzugt 1,3,5-Triazacyclohexanliganden, in denen die Gruppen R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und insbesondere Wasserstoff oder Methyl stehen.

Bevorzugte 1,3,5-Triazacyclohexane sind 1,3,5-Tri-tert.-butyl-1,3,5-triazacyclohexan, 1,3,5-Triethyl-1,3,5-triazacyclohexan, 1,3,5-Tris-[(1-phenyl)ethyl]-1,3,5-triazacyclohexan, 1,3,5-Tris-[(1,1-dimethyl)dodecyl]-1,3,5-triazacyclohexan und 1,3-Di-n-dodecyl-5-[2-(N,N-Dimethylamino)ethyl]-1,3,5-triazacyclohexan sowie besonders bevorzugt 1,3,5-Tri-n-octyl-1,3,5-triazacyclohexan, 1,3,5-Tri-n-dodecyl-1,3,5-triazacyclohexan, 1,3,5-Tribenzyl-1,3,5-triazacyclohexan.

Die 1,3,5-Triazacyclohexane der allgemeinen Formel I, in denen die Gruppen R<sup>4</sup> bis R<sup>9</sup> für Wasserstoff stehen und die Gruppen R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> gleich sind, lassen sich in an sich bekannter Weise herstellen, beispielsweise durch Umsetzung primärer Amine vom Typ R<sup>1</sup>NH<sub>2</sub> mit Formaldehyd oder Paraformaldehyd. Entsprechend sind die 1,3,5-Triazacyclohexane, welche jeweils eine Methylgruppe und ein Wasserstoffatom an den Kohlenstoffatomen des Rings tragen, über Acetaldehyd zugänglich.

Auch die 1,3,5-Triazacyclohexane der allgemeinen Formel I, in denen mindestens einer der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> von den übrigen dieser Reste unterschiedlich ist, können in an sich bekannter Weise hergestellt werden (vgl. etwa Beilstein, "Handbook of Organic Chemistry", 4th Ed., Vth Suppl. Series, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 26 (1986) 3 ff. u. die dort zitierten Referate; R = Octyl; J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 329 (1993), 1941-1958; J. Prakt. Chem. 327 (1985), 739-748; EP-A 620 266; DE-A 24 31 862; DE-A 41 00 856; Pharmazie 30 (1975), 699-706). Beispielhaft seien hier einige der bekannten Herstellverfahren kurz skizziert:

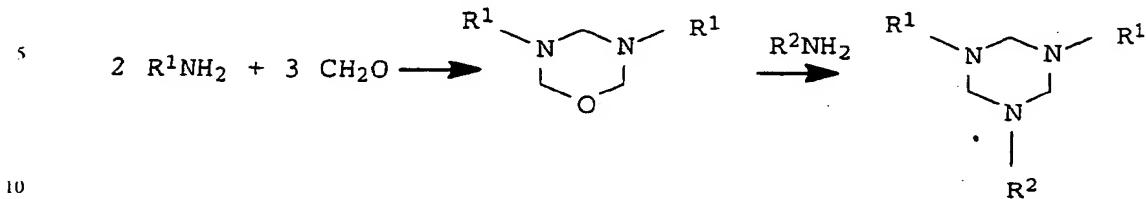
1) Die Umsetzung eines Gemisches aus zwei primären Aminen (R<sup>1</sup>NH<sub>2</sub> und R<sup>2</sup>NH<sub>2</sub>) mit Formaldehyd (als wässrige Lösung oder Paraformaldehyd) führt einem Gemisch verschiedener Produkte, die wie folgt getrennt werden können:

- Destillation bei ausreichend kleinen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>.
- Durchführung der Reaktion mit einem großen Überschuß an dem Amin R<sup>1</sup>NH<sub>2</sub>, wenn das symmetrische Reaktionsprodukt abdestillierbar ist. Nach Destillation verbleibt dann das unsymmetrische Produkt.
- Selektive Kristallisation eines Produktes.
- Komplexierung des Gemisches der 1,3,5-Triazacyclohexane mit der Chromverbindung, etwa CrCl<sub>3</sub>, und Trennung der so erhaltenen Chrom-Komplexe etwa durch Säulenchromatographie.

2) Umsetzung eines Amins R<sup>1</sup>NH<sub>2</sub> mit einem Überschuß an Formaldehyd zu einem Gemisch aus symmetrisch substituiertem 1,3,5-Triazacyclohexan und dem entsprechenden 1-Oxa-3,5-diazacyclohexan: In einem zweiten Schritt

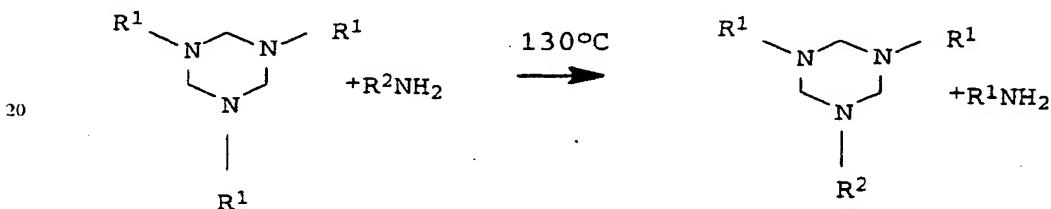
# DE 199 43 544 A 1

wird das 1-Oxa-3,5-diazacyclohexan mit einem Amin  $R^2NH_2$  (ggf. unter Säurekatalyse) umgesetzt, wobei der Ringsauerstoff gegen eine Gruppe  $R^2N$  ausgetauscht wird.



Die Trennung des Produktgemisches kann wie unter 1) erfolgen.

15 3) Umsetzung eines symmetrischen 1,3,5-Triazacyclohexans mit kleinem  $R^1$  (Methyl oder Ethyl) bei ca.  $130^\circ\text{C}$  mit einem Amin  $R^2NH_2$ . Bei dieser Temperatur entweicht  $R^1NH_2$  und ein Gemisch der unsymmetrischen 1,3,5-Triazacyclohexane wird gebildet.



25 Die Trennung kann wie unter 1) erfolgen.

4) Umsetzung zweier verschiedener symmetrischer 1,3,5-Triazacyclohexane miteinander, wobei Substituentenaustausch eintritt. Die Produkte können wie unter 1) getrennt werden.

30 Als Gruppen X in den Chromverbindungen  $\text{CrX}_3$  kommen insbesondere Fluor, Brom, Jod und vor allem Chlor in Betracht. Ein geeignetes sperriges nichtkoordinierendes Anion ist beispielsweise  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ . Man verwendet demgemäß etwa Chromhalogenide wie  $\text{CrCl}_3$ , Cr-(III)-Alkoxylate wie das 2-Ethylhexanoat sowie Komplexe dieser Chromverbindungen mit schwach gebundenen neutralen Komplexliganden, die durch das 1,3,5-Triazacyclohexan und gegebenenfalls durch den fünfgliedrige aromatische N-Heterocyclus verdrängt werden können, z. B. Etherkomplexe wie  $\text{CrCl}_3(\text{Tetrahydrofuran})_3$ ,  $\text{CrCl}_3(\text{Dioxan})_3$ , Esterkomplexe wie  $\text{CrCl}_3(\text{n-Butylacetat})$ ,  $\text{CrCl}_3(\text{Ethylacetat})$ , Alkoholkomplexe wie  $\text{CrCl}_3(\text{i-Propanol})_3$ ,  $\text{CrCl}_3(\text{2-Ethylhexanol})_3$ , Aminkomplexe wie  $\text{CrCl}_3(\text{Pyridin})_3$ ,  $\text{CrCl}_3(\text{i-Propylamin})_2$  oder Nitrilkomplexe wie  $\text{CrCl}_3(\text{Acetonitril})_3 \cdot \text{Acetonitril}$ .

35 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen Oligomerisierungskatalysatoren zum Einsatz, welche man unter Verwendung von zuvor eigens hergestellten und isolierten Chromkomplexen  $\text{CrX}_3\text{L}$  hergestellt hat.

40 Als Gruppen X in den Chromkomplexen  $\text{CrX}_3\text{L}$  kommen als Halogen Fluor, Chlor, Brom und Jod und als  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Carboxy vor allem 2-Ethylhexanoat in Betracht.

45 Die Chromkomplexe  $\text{CrX}_3\text{L}$  sind nach dem Fachmann bekannten Methoden oder analog zu diesen erhältlich (vgl. etwa W. A. Herrmann, A. Salzer: "Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry", Vol. 1 Literature, Laboratory Techniques, and Common Starting Materials, Thieme Verlag, Stuttgart, 1996).

50 Als Ausgangsverbindungen für die Chromkomplexe  $\text{CrX}_3\text{L}$  eignen sich beispielsweise die oben genannten Verbindungen  $\text{CrX}_3$ .

55 Bei der Herstellung der Chromkomplexe  $\text{CrX}_3\text{L}$  in situ geht man in der Regel so vor, dass man die Chromverbindung  $\text{CrX}_3$  im Reaktionsmedium löst oder suspendiert und das 1,3,5-Triazacyclohexan und den fünfgliedrigen aromatischen N-Heterocyclus wahlweise in Substanz oder in gelöster Form zugibt.

60 Im erfindungsgemäßen Oligomerisierungsverfahren ist die Verwendung von Chromkomplexen  $\text{CrX}_3\text{L}$  bevorzugt, in denen X und L die folgenden Bedeutungen haben:

X unabhängig voneinander: Halogen, Tosylat

65 L 1,3,5-Triazacyclohexane der Formel I, in denen die Gruppen  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl und insbesondere Wasserstoff oder Methyl stehen und in denen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, N,N-Dimethylaminoethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Hexyl, Octyl, Dodecyl, 1,1-Dimethyldodecyl oder (1-Phenyl)ethyl stehen.

70 Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Chromkomplexen  $\text{CrX}_3\text{L}$ , in denen X und L die folgenden Bedeutungen haben:

X unabhängig voneinander: Chlor, Tosylat

75 I. 1,3,5-Triazacyclohexane der Formel I, in denen die Gruppen  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen und in denen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, N,N-Dimethylaminoethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Hexyl, Octyl, Dodecyl, 1,1-Dimethyldodecyl oder (1-Phenyl)ethyl stehen.

80 Geeignete fünfgliedrige aromatische N-Heterocyclen sind solche mit 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 1 oder 2 Stickstoffatomen im fünfgliedrigen aromatischen Ring. Die fünfgliedrigen aromatischen N-Heterocyclen können an den Ringkohlenstoffatomen durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen wie Alkylgruppen, vorzugsweise Methyl und/oder Ethyl, substituiert sein oder zwei benachbarte Kohlenstoffatome des fünfgliedrigen aromatischen N-Heterocyclus können zusammen einem ankondensierten carbocyclischen System angehören, wobei das aromatische carbocyclische System seinerseits inerte Gruppen tragen kann. Beispiele für derartige N-Heterocyclen sind die Grundkörper

und die substituierten Vertreter der Pyrrole, Pyrazole, Imidazole, Triazole und Tetrazole wie Pyrrol, 2,5-Dimethylpyrrol, Indol, Carbazol, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol. Vorzugsweise setzt man Pyrrol und insbesondere alkylsubstituierte Pyrrole, vor allem 2,5-Dimethylpyrrol, ein.

Als Aluminiumalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können, kommen Aluminiumalkyle der Formeln  $AlR_3$ ,  $AlR_2Hal$ ,  $AlRHal_2$ ,  $AlR_2OR'$ ,  $AlRHalOR'$  und  $Al_2R_3Hal_3$  und deren Gemische in Betracht, in denen R und R' unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder eine geradkettige oder verzweigte  $C_3$ - bis  $C_8$ -Alkylgruppe stehen und in denen Hal für Fluor, Brom, Iod und vor allem Chlor steht, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-iso-propylaluminium, Tributylaluminium, Diethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumbromid, Diethylaluminiumethoxid, Diethylaluminiumphenoxid, Ethylaluminiummethoxichlorid. Vorzugsweise werden Aluminiumalkyle vom Typ  $AlR_3$  und  $AlRHal_2$  eingesetzt, wobei Triethylaluminium oder ein Gemisch von Triethylaluminium und Ethylaluminiumdichlorid besonders bevorzugt sind. 5

Alternativ zu Aluminiumalkylen, deren Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sind, können auch Gemische aus den entsprechenden Aluminiumalkylen und geeigneten Cokatalysatoren eingesetzt werden, aus denen sich im Reaktor *in situ* die gewünschten gemischten Aluminiumverbindungen bilden. 10

Als Cokatalysatoren eignen sich Alkylhalogenide, Alkylsiliciumhalogenide und lewissäure Metallhalogenide, vorzugsweise n-Butylchlorid, n-Butyliodid, Trimethylsilylchlorid, Trimethylsilylbormid, Zinntrachlorid, Germaniumchlorid und vor allem n-Butylbromid. 15

In dem System aus Aluminiumalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können, und Cokatalysator liegen die beiden Komponenten im molaren Verhältnis 1 : 3 bis 30 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 15 : 1 vor. 20

Im erfindungsgemäßen Verfahren liegt die Menge der Chromverbindung  $CrX_3$  bzw. des Chromkomplexes  $CrX_3L$  normalerweise im Bereich von  $1 \times 10^{-7}$  bis 1, vorzugsweise von  $1 \times 10^{-6}$  bis 0,1 und insbesondere von  $1 \times 10^{-5}$  bis 0,01 mol pro kg der Reaktionsmischung. 25

Die Menge des fünfgliedrigen aromatischen N-Heterocyclus liegt normalerweise im Bereich von  $1 \times 10^{-8}$  bis 100, vorzugsweise von  $1 \times 10^{-7}$  bis 1 und insbesondere von  $1 \times 10^{-5}$  bis 0,05 mol pro kg der Reaktionsmischung. 30

Die Menge des Aluminiumalkyls, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können, liegt normalerweise im Bereich von  $1 \times 10^{-8}$  bis 500, vorzugsweise von  $1 \times 10^{-7}$  bis 10 und insbesondere von  $5 \times 10^{-5}$  bis 0,5 mol pro kg der Reaktionsmischung. 35

Im erfindungsgemäßen Verfahren ist das Molverhältnis der Komponenten (a), (b) und (c) 1 : 0,1–100 : 0,1–500, vorzugsweise 1 : 0,1–10 : 1–100 und insbesondere 1 : 1–5 : 5–50. 40

Ganz besonders bevorzugt ist eine Katalysator, der aus (a) [(1,3,5-Tri-n-octyl-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl<sub>3</sub>] oder [(1,3,5-Tribenzyl-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl<sub>3</sub>], (b) 2,5-Dimethylpyrrol und (c) Triethylaluminium und Ethylaluminiumdichlorid besteht, wobei diese Komponenten im molaren Verhältnis 1 : 0,1–10 : 0,1–100 und vorzugsweise 1 : 1–5 : 5–50 stehen. Das molare Verhältnis von Triethylaluminium und Ethylaluminiumdichlorid in Komponente (c) beträgt hierbei 1 : 1–50, vorzugsweise 1 : 3–20. 45

Geeignete  $\alpha$ -Olefine für die Oligomerisierung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind geradkettige und verzweigte  $\alpha$ -Olefine mit vorzugsweise 2 bis 10, insbesondere 2 bis 6 und vor allem 2 bis 4 Kohlenstoffatomen sowie deren Gemische und ganz besonders bevorzugt jeweils für sich allein: 1-Propen, 1-Buten, 1-Decen und vor allem Ethen. 50

Die Oligomerisierung wird vorzugsweise in einem Lösungsmittel durchgeführt. Als Lösungsmittel für die Oligomerisierung können geradkettige oder alicyclische gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen wie Butan, Pentan, 3-Methylpentan, Hexan, Heptan, 2-Methylhexan, Octan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, 2,2,4-Trimethylpentan, Decalin, geradkettige oder verzweigte halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlorethan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Mesitylen, Tetralin und die unter den Reaktionsbedingungen flüssigen oligomeren Reaktionsprodukte wie 1-Hexen selbst eingesetzt werden. Diese Lösungsmittel können entweder einzeln oder als Gemisch verwendet werden. 55

Insbesondere wegen der Hydrolyseneigung vor allem der Aluminiumverbindungen und gegebenenfalls der Cokatalysatoren ist die Oligomerisierung unter weitestgehendem Feuchtigkeitsausschluss durchzuführen. Dabei kommen an sich bekannte Arbeitstechniken zur Anwendung. Vorzugsweise arbeitet man mit ausgeheizten Apparaturen und unter Schutzgas. Als Schutzgase können alle unter den Reaktionsbedingungen chemisch inerten Gase, zweckmäßigerweise Stickstoff oder Argon verwendet werden. Daneben kann das umzusetzende  $\alpha$ -Olefin selbst die Funktion des Schutzgases übernehmen, sofern es unter den Reaktionsbedingungen einen hinreichend hohen Dampfdruck hat. 60

Die Oligomerisierung wird vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 120 und insbesondere bei 70 bis 110°C und vorzugsweise bei einem Druck im Bereich von 20 bis 120 bar durchgeführt. Der Druck wird dabei zweckmäßigerverweise so gewählt, dass bei der eingestellten Temperatur das Einsatzgemisch flüssig vorliegt. 65

Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden, wobei im technischen Maßstab der kontinuierlichen Fahrweise der Vorzug zu geben ist. 55

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Reaktionsführung sind dem Fachmann geläufig, etwa aus Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 1, 3. Auflage, 1951, Seite 743 ff.; druckfeste Reaktoren sind dort auf Seite 769 ff. beschrieben. 60

Die übrigen Randbedingungen derartiger Oligomerisierungsreaktionen stellt der Fachmann anhand seines allgemeinen Fachwissens ein, das er etwa der DE-A 196 07 888 entnehmen kann. 65

Für die Katalysatordesaktivierung bei Umsetzungsende können prinzipiell eine Reihe von Substanzen eingesetzt werden, deren Gemeinsamkeit darin besteht, dass sie in der Lage sind, Aluminiumalkyl-Verbindungen zu hydrolyseren, beispielsweise Wasser und Monoalkohole mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diesen Substanzen Mineralsäuren zugesetzt werden können. 70

Die Produkte der erfindungsgemäßen Oligomerisierung werden zweckmäßigerweise destillativ gereinigt. Auf diese Weise lassen sich etwa aus dem Austrag der Ethen-Oligomerisierung neben der überwiegend aus 1-Hexen bestehenden Haupt(-Hexen-)Fraktion noch eine Decen- und eine Tetradecenfraktion isolieren. Letztere beiden Fraktionen bestehen

# DE 199 43 544 A 1

vorrangig aus verzweigten, internen Olefinen.

Um einen hohen Gesamtumsatz im erfundungsgemäßen Verfahren zu erreichen, kann unumgesetztes Ausgangsmaterial zurückgewonnen und in die Umsetzung zurückgeführt werden.

Bevorzugte Produkte des erfundungsgemäßen Verfahrens sind Trimere der  $\alpha$ -Olefine, vor allem von  $\alpha$ -Olefinen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und insbesondere aus Ethen erhältliches 1-Hexen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

## Beispiele

### 10 A) Katalysatoren

2,5-Dimethylpyrrol,  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ , 1,3,5-Tribenzyl-1,3,5-triazacyclohexan und Triethylaluminium wurden von Altrich Chemical Company Ltd. und Kieselgur von Riedel de Haen AG bezogen.

### 15 Herstellung der 1,3,5-Triazacyclohexane

#### Herstellung von 1,3,5-Tri-n-octyl-1,3,5-triazacyclohexan

100 g (0,774 mol) n-Octylamin wurden in kleinen Portionen zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von 20,2 g (0,673 mol) Paraformaldehyd in 500 ml Toluol gegeben. Beim anschließenden Erhitzen der Mischung bis zum Siedepunkt ging der Paraformaldehyd in Lösung. Danach wurden Wasser und Toluol abdestilliert. Der Rückstand wurde noch bei 1 mbar von flüchtigen Bestandteilen befreit, mit 100 ml Methanol aufgenommen und über eine 1 cm dicke Schicht von Kieselgel filtriert. Die flüchtigen Anteile des Filtrats wurden anschließend bei 1 mbar entfernt, und es wurden 82,3 g (83% Ausbeute) der Titelverbindung, als viskose, klare Flüssigkeit erhalten.

25 Entsprechend wurden folgende 1,3,5-Triazacyclohexane hergestellt:

- 1,3,5-Tri-n-dodecyl-1,3,5-triazacyclohexan
- 1,3,5-Tri-tert.-butyl-1,3,5-triazacyclohexan
- 1,3,5-Triethyl-1,3,5-triazacyclohexan
- 30 1,3,5-Tris-[(1-phenyl)ethyl]-1,3,5-triazacyclohexan
- 1,3,5-Tris-[(1,1-dimethyl)dodecyl]-1,3,5-triazacyclohexan
- 1,3-Di-n-dodecyl-5-[2-(N,N-dimethylamino)ethyl]-1,3,5-triazacyclohexan

### 35 Herstellung der Katalysatoren

#### Herstellung von "Chrom-Komplex 1": [(1,3,5-Tri-n-octyl-1,3,5-triazacyclohexan) $\text{CrCl}_3$ ]

662 mg (1,768 mmol) des Tetrahydrofurankomplexes  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  und 728 mg (1,855 mmol) 1,3,5-Tri-n-octyl-1,3,5-triazacyclohexan (s.o.) wurden bei 25°C in einem Reaktionskolben vorgelegt. Bei -78°C wurden zu dieser Mischung 100 ml über Natrium getrockneter Diethylether einkondensiert. Die so erhaltene Suspension wurde ca. 30 Minuten bei 25°C gerührt. Danach wurde über eine Fritte filtriert und der Filterrückstand solange mit Diethylether gewaschen, bis die Waschlösung nicht mehr grün gefärbt war. Der Rückstand wurde danach bei 25°C und 1 mbar getrocknet, und es wurden so 885 mg der Titelverbindung (98% Ausbeute) erhalten.

#### 45 Herstellung von "Chrom-Komplex 2": [(1,3,5-Tribenzyl-1,3,5-triazacyclohexan) $\text{CrCl}_3$ ]

In einer ausgeheizten Glasapparatur wurden unter Argon bei 25°C 10 ml trockener Diethylether vorgelegt. 749 mg (20 mmol) des Tetrahydrofurankomplexes  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  wurden darin suspendiert, und zu der Mischung wurde unter Rühren eine Lösung von 715 mg (20 mmol) 1,3,5-Tribenzyl-1,3,5-triazacyclohexan in 2 ml Diethylether zugetropft. Anschließend wurde die Mischung noch 30 Minuten bei 20°C gerührt und danach unter Argon über eine Fritte filtriert. Der Filterrückstand wurde noch dreimal mit jeweils 10 ml Diethylether gewaschen und dann bei 25°C und 1 mbar getrocknet. Auf diese Weise wurden 0,64 g der Titelverbindung als violetter Feststoff erhalten.

### 55 Herstellung der "Chrom-Komplexe 3-8"

Analog zur Herstellung der Komplexe 1 und 2 wurden die folgenden Komplexe von Chrom-(III)-chlorid hergestellt: "Chrom-Komplex 3":

[(1,3,5-Tri-n-dodecyl-1,3,5-triazacyclohexan) $\text{CrCl}_3$ ]

60 "Chrom-Komplex 4":

[(1,3,5-Tri-tert.-butyl-1,3,5-triazacyclohexan) $\text{CrCl}_3$ ]

"Chrom-Komplex 5":

[(1,3,5-Triethyl-1,3,5-triazacyclohexan) $\text{CrCl}_3$ ]

"Chrom-Komplex 6":

[(1,3,5-Tris-[(1-phenyl)ethyl]-1,3,5-triazacyclohexan) $\text{CrCl}_3$ ]

"Chrom-Komplex 7":

[(1,3,5-Tris-[(1,1-dimethyl)dodecyl]-1,3,5-triazacyclohexan) $\text{CrCl}_3$ ]

"Chrom-Komplex 8":

**Best Available Copy**

[(1,3-Di-n-dodecyl-5-[2-(N,N-dimethylamino)ethyl]-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl<sub>3</sub>]

## B) Oligomerisierungen

Beispiel 1 (erfindungsgemäßes Beispiel): Oligomerisierung von Ethen in Gegenwart von "Komplex 1" und 2,5-Dimethylpyrrol 5

Ein Stahlautoklav von 100 ml Volumen wurde im Argonstrom bei 105°C 60 Minuten ausgeheizt. Bei 25°C wurde anschließend 14,5 mg "Chrom-Komplex 1" eingefüllt und danach 25 ml über Natrium getrocknetes n-Heptan und 0,5 ml einer Lösung von 143 mg 2,5-Dimethylpyrrol in 10 ml n-Heptan, entsprechend 0,075 mmol 2,5-Dimethylpyrrol. Der Autoklav wurde anschließend dreimal mit Ethen bei Normaldruck durchgespült. Dann erfolgte die Zugabe von 0,75 ml einer 1-molaren Lösung von Triethylaluminium in n-Heptan, woran sich das Aufpressen eines Ethen-Druckes von 25 bar anschloß. Hierauf wurde die Temperatur auf 80°C erhöht und der Ethen-Druck auf 40 bar. Der Autoklaveninhalt wurde 2 Stunden bei diesen Bedingungen gerührt; dann wurde der Autoklav abgekühlt und entspannt. Durch Zugabe von 1 ml Wasser zur Reaktionsmischung wurde der Katalysator deaktiviert. Die im Reaktionsgemisch unlöslichen Bestandteile wurden abgetrennt, getrocknet und gewogen. Berechnet auf 1 g Chrom im Katalysator betrug die Produktivität 18,6 kg. Die relativen Mengen der erhaltenen Produkte wurden gaschromatografisch mit n-Heptan als internem Standard ermittelt:

Hexene	44,4 Gew.-%
Decene	33,1 Gew.-%
Tetradecene	10,9 Gew.-%
"Polymere"	1,5 Gew.-%

## Beispiele 2 bis 11

Die Beispiele 2 bis 11 wurden analog zu Beispiel 1 durchgeführt. n-Butylbromid (n-BuBr) und Ethylaluminiumdichlorid (EADC) wurden als 0,1 M-Lösungen in n-Heptan eingesetzt. Die Ausgangsstoffe, die zugehörigen Mengenangaben und die Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

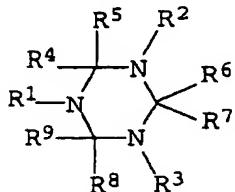
Tabelle 1: Daten zu den Versuchen 2 bis 11

Bsp.	Chrom-Komplex CrX <sub>3</sub> L	Kat [μmol]	DMP [μmol]	TEA [μmol]	Cokat	n-Heptan [ml]	C6 [Gew.-%]	C10 [Gew.-%]	C14 [Gew.-%]	Polym [Gew.-%]	Produktivität [kg/g Cr]
2	2	25	75	750	-	25	56,1	27,5	6,5	7,3	27,4
3	2	10	30	300	-	10	62,1	21,7	4,7	7,6	44,8
4	3	10	30	300	-	10	53,5	25,0	6,3	9,1	33,5
5	4	10	30	300	-	10	59,4	24,4	7,3	2,6	21,1
6	5	10	30	300	-	10	63,3	21,1	5,3	8,8	16,4
7	6	10	30	300	-	10	55,6	23,9	7,0	4,4	19,3
8	7	10	30	300	-	10	61,7	23,5	6,0	4,9	28,0
9	8	10	30	300	-	10	48,3	23,0	7,0	10,5	24,8
10	2	10	30	300	n-BuBr	10	68,1	20,7	6,2	2,2	75,3
11	2	10	30	300	EADC	10	82,8	14,3	2,1	0,3	106,1

## Abkürzungen:

Kat	Menge Chrom-Komplex CrX <sub>3</sub> L	C6	Anteil Hexene im Produkt
DMP	Menge 2,5-Dimethylpyrrol	C10	Anteil Decene im Produkt
TEA	Menge Triethylaluminium	C14	Anteil Tetradecene im Produkt
Cokat	Cokatalysator und Menge	Polym	Polymere Anteile im Produkt
n-Heptan	Menge n-Heptan		

1. Oligomerisierungskatalysator für  $\alpha$ -Olefine, bestehend im Wesentlichen aus  
 a) einer Chromverbindung  $\text{CrX}_3$ , in der die Gruppen X unabhängig voneinander stehen für: Halogen, Tosylat,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Carboxy und  
 einer, bezogen auf die Chromverbindung  $\text{CrX}_3$ , mindestens äquimolaren Menge eines 1,3,5-Triazacyclohexans der Formel I



I

5

10

15

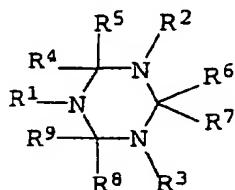
in welcher die Gruppen  $R^1$  bis  $R^9$  unabhängig voneinander folgende Bedeutungen haben: Wasserstoff oder Si- oder gegebenenfalls substituierte C-organische Gruppen mit 1 bis 30 C-Atomen, wobei zwei geminale oder vicinale Reste  $R^1$  bis  $R^9$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,  
 b) einem gegebenenfalls substituierten fünfgliedrigen aromatischen N-Heterocyclus und  
 c) mindestens einem Aluminiumalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können.

20

2. Oligomerisierungskatalysator für  $\alpha$ -Olefine, bestehend im Wesentlichen aus

a) einem Chromkomplex  $\text{CrX}_3\text{L}$ , in dem die Gruppen X unabhängig voneinander stehen für: Halogen, Tosylat,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Carboxy, und L für ein 1,3,5-Triazacyclohexan der Formel I

25



I

30

in welcher die Gruppen  $R^1$  bis  $R^9$  unabhängig voneinander folgende Bedeutungen haben: Wasserstoff oder Si- oder gegebenenfalls substituierte C-organische Gruppen mit 1 bis 30 C-Atomen, wobei zwei geminale oder vicinale Reste  $R^1$  bis  $R^9$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,  
 b) einem gegebenenfalls substituierten fünfgliedrigen aromatischen N-Heterocyclus und  
 c) mindestens einem Aluminiumalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können.

35

3. Oligomerisierungskatalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in dem 1,3,5-Triazacyclohexan I die Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Alkyl,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{15}$ -Aryl oder  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_8$ -Arylalkyl stehen.

40

4. Oligomerisierungskatalysator nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in dem 1,3,5-Triazacyclohexan I die Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Alkyl oder  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_8$ -Arylalkyl stehen.

45

5. Oligomerisierungskatalysator nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in dem 1,3,5-Triazacyclohexan I die Gruppen  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen.

6. Verfahren zur Herstellung von Oligomeren mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen durch Umsetzung eines  $\alpha$ -Olefins oder eines Gemisches von  $\alpha$ -Olefinen bei Temperaturen von 0 bis 150°C und Drücken von 1 bis 200 bar in Gegenwart eines Oligomerisierungskatalysators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.

7. Oligomere, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 6.

50

55

60

65

- Leerseite -

(o) THIS PAGE BLANK (USPTO)